

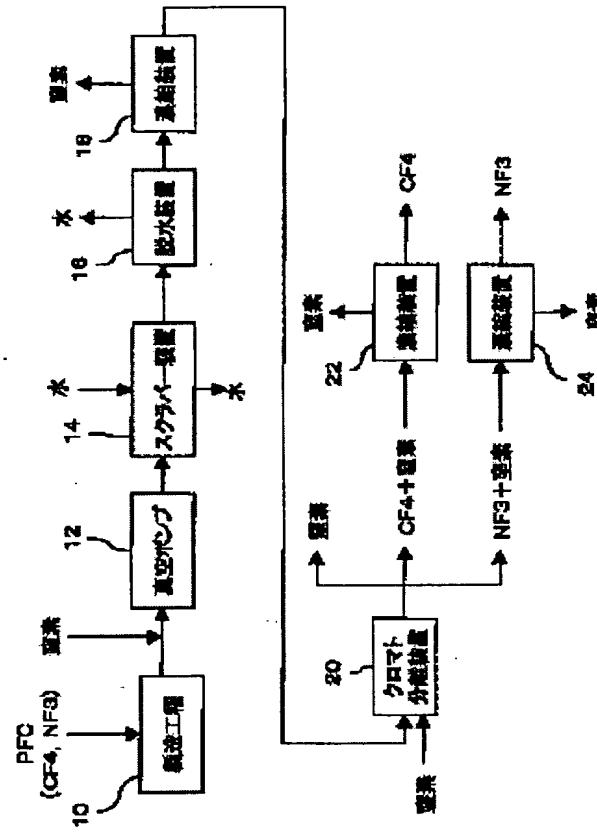
## GAS SEPARATION DEVICE

**Patent number:** JP2002273144  
**Publication date:** 2002-09-24  
**Inventor:** ABE TETSUYA; TANZAWA SADAMITSU; HIROKI SEIJI; TAJIMA YOSHINOBU; FUTATSUGI TAKASHI; FUJISHIMA NAOKI; HIRATSUKA MOTOYUKI  
**Applicant:** JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST; ORGANO KK  
**Classification:**  
 - international: **B01D53/04; C01B17/45; C01B21/083; H01L21/3065; B01D53/04; C01B17/00; C01B21/00; H01L21/02;**  
 (IPC1-7): **B01D53/04; C01B17/45; C01B21/083; H01L21/3065**  
 - european:  
**Application number:** JP20010081017 20010321  
**Priority number(s):** JP20010081017 20010321

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002273144

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently concentrate a specified gas. **SOLUTION:** An exhaust gas containing PFC gas containing CF4 and NF3 generated from a production process 10, after being concentrated by a concentrator 18, is separated by a chromatographic separator 20 using nitrogen as carrier gas. The separator 20 is filled with active carbon. In this way, CF4 and NF3 in the PFC gas can be separated effectively.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-273144  
(P2002-273144A)

(43)公開日 平成14年9月24日(2002.9.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 0 1 D 53/04  
C 0 1 B 17/45  
21/083  
H 0 1 L 21/3065

識別記号

F I  
B 0 1 D 53/04  
C 0 1 B 17/45  
21/083  
H 0 1 L 21/302

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
G 4 D 0 1 2  
G 5 F 0 0 4  
F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-81017(P2001-81017)  
(22)出願日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(71)出願人 000004097  
日本原子力研究所  
東京都千代田区内幸町2丁目2番2号  
(71)出願人 000004400  
オルガノ株式会社  
東京都江東区新砂1丁目2番8号  
(72)発明者 阿部 哲也  
茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1  
日本原子力研究所 那珂研究所内  
(74)代理人 100075258  
弁理士 吉田 研二 (外2名)

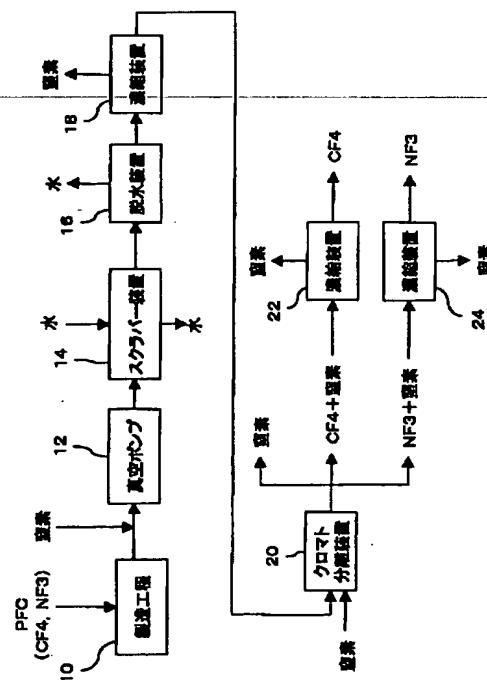
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス分離装置

(57)【要約】

【課題】 特定ガスを効率的に濃縮する。

【解決手段】 製造工程1-Oから生じるC-F-4、N-F-3を含むPFCガスを含有する排ガスを濃縮装置18で濃縮した後、窒素をキャリアガスとしてクロマト分離装置20でクロマト分離する。このクロマト分離装置20には、活性炭を充填しておく。これによって、PFCガス中のCF4、NF3を効果的に分離することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、活性炭が充填されたカラムを利用して被処理ガスをクロマト分離する分離手段を有することを特徴とするガス分離装置。

【請求項2】請求項1に記載の装置において、複数成分の特定ガスは、半導体製造工程から排出されるPFCガスであり、被処理ガスはその他ガスとして窒素を含むことを特徴とするガス分離装置。

【請求項3】請求項2に記載の装置において、前記PFCガスは、C、N、Sのうち少なくとも1つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか1つを含むことを特徴とするガス分離装置。

【請求項4】請求項3に記載の装置において、前記PFCガスは、CF4、NF3、C2F6、C3F8、SF6またはCHF3のいずれか1つを含むことを特徴とするガス分離装置。

【請求項5】請求項1～4のいずれか1つに記載の装置において、前記クロマト分離手段は、複数のクロマトカラムを有し、これらクロマトカラムを順次利用することを特徴とするガス分離装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、半導体製造工程では、その工程に応じて、各種のガスが利用されている。例えば、ドライエッティング工程や薄膜形成工程などにおいて、CF4、NF3、C2F6、C3F8、SF6、CHF3などのフッ素を含む化合物であるPFC(perfluoro compound)ガスが反応性ガスとして使用され、これらを含む排ガスが生じる。

【0003】これらPFCなどの排ガスは、そのまま系外に排出することはできないため、各種の処理方法で処理される。このような処理方法としては、(i)燃焼、触媒加熱、プラズマ分解などPFCガスを分解する分解処理や、(ii)膜によってこれら物質を分離する膜分離、(iii)ガスの沸点の相違を利用して分離する深冷冷却分離などがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記(i)分解処理では、完全な分解が難しいことや、ガスを分解して排気するため、回収利用が困難なという問題がある。また、上記(ii)膜分離では、排ガス中の窒素の除去は可能であるが、分子の大きさが近いCF4とNF3等の分離は困難であるという問題がある。さらに、上

記(iii)では、装置が非常に大きくなり、設備費およびランニングコストが非常に高くなり、またCF4とNF3は、沸点の差が1°Cしかなく、この分離が難しいという問題がある。

【0005】本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、安価で高純度に複数成分のガスを分離できるガス分離装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、活性炭が充填されたカラムを利用して被処理ガスをクロマト分離する分離手段を有することを特徴とする。

【0007】このように、活性炭が充填されたカラムを利用してクロマト分離を行う分離手段を利用することで、被処理ガスに含まれる特定ガス、例えばCF4とNF3という他の分離方法では分離することが困難な成分の分離を確実に行うことができる。そこで、分離されたCF4、NF3を回収再利用することができる。特に、活性炭は、これらガスのクロマト分離に非常に有効であり、かつ安価であるというメリットがある。

【0008】また、複数成分の特定ガスは、半導体製造工程から排出されるPFCガスであり、被処理ガスはその他ガスとして窒素を含むことが好適である。

【0009】また、前記PFCガスは、C、N、Sのうち少なくとも1つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか1つを含むことが好適である。

【0010】また、前記PFCガスは、CF4、NF3、C2F6、C3F8、SF6またはCHF3のいずれか1つを含むことが好適である。

【0011】また、複数のクロマトカラムを有し、これらクロマトカラムを順次利用することが好適である。複数のカラムを利用することで、ほぼ連続して処理を行うことができる。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）について、図面に基づいて説明する。

【0013】半導体製造工場のエッティングや薄膜形成などの製造工程10には、PFCガスが供給される。そこで、PFCガスを含んだ排ガスが生じる。この排ガス経路には、真空ポンプ12の吸い込み側が接続されており、PFCガスを含む排ガスは、この真空ポンプ12によって製造工程10から排気される。なお、PFCガスとしては、CF4、NF3、C2F4、SF6等が適宜使用されるが、本例ではCF4と、NF3が含まれている。ここで、製造工程10においては、PFCガスが分解してフッ酸を発生するため、排ガス中にはフッ酸も含まれている。このため、排ガスをそのまま真空ポンプ12に導入すると、真空ポンプ12を損傷するおそれがある。そこで、真空ポンプ12に至る排ガス経路におい

て、窒素ガスを希釈ガスとして供給し、排ガスを希釈する。

【0014】真空ポンプ12の吐き出し側は、スクラバ一装置14に接続されており、窒素で希釈された排ガスは、スクラバー装置14に供給される。このスクラバー装置14は、水のシャワーによって、排ガス中のフッ酸(HF)を水に溶解除去する。

【0015】スクラバー装置14からの排ガスは、脱水装置16に導入され、ここで水分が除去される。これは、排ガスがスクラバー装置において、水分を多く含み、後処理工程のためには、水分を除去しておくことが好ましいからである。脱水装置16としては、どのような形式のものを採用してもよいが、排ガスの温度を低下して水分を除去する形式のものなどが好適である。

【0016】このようにして、得られたPFCガスおよび窒素を含む排ガスは、濃縮装置18に供給される。この濃縮装置18は、窒素を除去するためのものであり、ガス透過膜を利用した膜分離装置が好適である。これによつて、排ガス中から窒素が分離され、PFCガス(本例の場合、CF4およびNF3)が濃縮される。なお、濃縮装置18としては、深冷冷却装置を利用することもできる。すなわち、CF4およびNF3はその沸点が非常に近い(-128°C、-128.8°C)が、窒素はその沸点が大きく離れている(-195°C)。そこで、この相違を利用して窒素を容易に分離でき、PFCガスを濃縮することができる。

【0017】このようにして、PFCガスを濃縮した場合には、このガスをクロマト分離装置20に供給する。クロマト分離装置20は、内部に所望の充填材を充填したカラムを有し、このカラム中にガスを流通する。これにより、ガス成分毎の充填材に対する親和力(吸着性や分配係数)の相違によりリテンションタイムが異なり、ガスが成分毎に分離される。充填材としては、活性炭が採用されている。この活性炭によって、CF4とNF3を効果的に分離することができる。

【0018】なお、このクロマト分離装置20においては、キャリアガスとして窒素を用い、これによって充填材に吸着されているCF4、NF3を順次脱離排出させることで、CF4とNF3を分離する。ここで、CF4と、NF3の画分の間に両者が混合されたCF4+NF3の画分が生じるが、この画分は流入側に返送すればよい。例えば、窒素ガスを流通している状況で、排ガスをここに所定量混入させ、CF4が含まれている画分と、NF3が含まれている画分を別々に採取し、両者が混合されたCF4+NF3の画分は流入側に返送する。

【0019】さらに、クロマト分離装置20として、複数カラムを用意しておき、排ガスを各カラムに順次供給し、各画分を各カラムから順次採取することも好適である。

【0020】図2に、4つのカラム20a、20b、2

0c、20dを用意しこれらに順次排ガスを供給することで、画分を得るための構成例を示す。例えば、カラム20a、20b、20c、20dには、キャリアガスとしての窒素を連続的に供給しておき、入口側のバルブを順次切り換えて排ガスを順次カラムに切り替えて流入する。一方、各カラム20a、20b、20c、20dからは窒素、CF4+窒素、CF4+NF3+窒素、NF3+窒素の順序でガスがでてくるため、出口側のバルブを順次切り換えるとともにに対応する真空ポンプVPを駆動してこれらガスを分離して排出する。ここで、CF4+NF3+窒素については、そのときに排ガスを流入しているカラムに循環する。

【0021】このようにして、クロマト分離装置20の出口には、窒素、CF4+窒素、NF3+窒素というガスが得られる。

【0022】クロマト分離装置20の出口における各成分のガスの採取や、図2におけるバルブ切換は、出口ガスの分析結果に基づき行うことが好適である。例えば、四重極質量分析計(QMS)、示差熱式検出器(TCD)やフーリエ変換一赤外線分析計(FT-IR)等を用いて、成分を検出し、その結果により制御するとよい。

【0023】このような処理により、ガスはその成分毎に分離されるため、CF4+窒素、NF3+窒素という画分においては、他の物質はほとんど含まれない純粋なものが得られる。

【0024】そして、CF4+窒素を濃縮装置22、NF3+窒素を濃縮装置24に供給する。この濃縮装置24も上述の濃縮装置18と同じく、膜分離装置や深冷冷却装置が用いられる。特に、膜分離装置において、濃縮ガスを何度も循環したり、多段としたり、深冷冷却分離装置を用いることで、窒素をほぼ100%分離して、純粋な、濃度100%のCF4ガスおよびNF3ガスを得ることができる。

【0025】そこで、このCF4ガスおよびNF3ガスを回収して、製造工程10において再利用することができる。

【0026】このように、本実施形態においては、クロマト分離装置20を利用してことで、CF4とNF3という他の分離方法では、分離することが困難な成分の分離を確実に行うことができる。そこで、分離されたCF4、NF3を回収再利用することができる。

【0027】特に、本実施形態では、クロマト分離装置20の前段に濃縮装置18を設け、一旦窒素を除去しておく。これによって、クロマト分離装置20において、キャリアガスとして窒素を利用しながら、CF4、NF3を確実に分離することができる。また画分のCF4、NF3の濃度もある程度の高濃度に維持することができる。

【0028】さらに、本実施形態では、クロマト分離装

置20で得られたCF4+窒素、NF3+窒素という画分について、別々の濃縮処理装置22、24によって窒素を除去する。これによって、ほぼ100%窒素を除去して、CF4およびNF3を製造工程10において再利用することができる。

【0029】なお、PFCガスとしては、CF4、NF3の他にもC2F4、SF6等があるが、これらは各種手段で比較的容易に分離することができるが、クロマト分離装置20において、かなり離れた画分として得られるので、クロマト分離装置20において、上述の例では窒素として分離していた画分の中でこれらが含まれる画分をそれぞれ分離すればよい。

【0030】また、濃縮装置18、クロマト分離装置20、濃縮装置22、24において窒素が得られる。一方、窒素は、真空ポンプ12の前段の希釈ガスおよびクロマト分離装置20のキャリアガスとして必要である。そこで、得られた窒素を再利用することも好適である。どの窒素をどこに再利用するかは任意に決定することができるが、真空ポンプ12の前段のガスは原料ガスに近いものであり、この希釈ガスとして窒素を再利用することが好適である。

【0031】また、再利用するガスについては、PFCガスが若干含まれている可能性が高い。そこで、PFCガスを除去する処理を行うことが好適である。この処理としては、従来よりPFCガスの分解方法として知られているプラズマ分解処理、燃焼、触媒加熱処理などが好適である。さらには、膜処理、深冷冷却分離、クロマト分離などを再度行い、PFCガスを分離してから再利用してもよい。

【0032】図3に、プラズマ分解処理を採用した例を示す。このように、濃縮装置18、22、24で得られた窒素について、プラズマ分解装置26によってPFCを分解処理し、得られた窒素を希釈ガスまたはキャリアガスに再利用する。

【0033】「実験結果」試験カラムとして外径1/8インチ、5mのものを用意し、ここに椰子ガラ活性炭で、比表面積1158m<sup>2</sup>/g、粒径60~80メッシュ(180~250μm)のものを充填した。

【0034】そして、この試験カラムに窒素ガスを25mL/minの流速で流通しておき、6方コックを操作して、CF4/NF3の混合ガス(CF4:NF3=50:300)をパルス的に導入した。試験カラムの出口からのガスを質量分析計で分析した。

【0035】出口における各ガスの分析結果を図4に示す。なお、この実験の際には、温度を23°Cとしたが、その他の温度でも問題はない。ただし、100°C程度まで温度を上げた場合には、ピークが近づいた。従って、100°C以上の温度は適していない。また、分離の特性は温度によって、異なるため、温度は一定で処理を行うことが好ましい。一定温度に制御するためには、室温付近より若干高い温度の方が制御しやすい。そこで、40~50°C程度の一定温度に制御することが好適である。

【0036】このように、CF4とNF3のピークは、数分ずれる。そこで、サンプリング期間を選択することで、純粋なCF4と、純粋なNF3を別々に得ることができる。すなわち、最初にCF4が得られ、次にCF4とNF3の混合ガスが得られ、次に純粋なNF3が得られる。

【0037】従って、上述のような装置において、好適なCF4、NF3の回収が可能であることが確認された。

#### 【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、活性炭が充填されたカラムを利用してクロマト分離を行う分離手段を利用することで、被処理ガスに含まれる特定ガス、例えばCF4とNF3という他の分離方法では分離することが困難な成分の分離を確実に行うことができる。そこで、分離されたCF4、NF3を回収再利用することができる。特に、活性炭は、これらガスのクロマト分離に非常に有効であり、かつ安価であるというメリットがある。

【0039】また、複数のクロマトカラムを有し、これらクロマトカラムを順次利用することが好適である。複数のカラムを利用することで、ほぼ連続して処理を行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態の構成を示す図である。

【図2】 複数カラムを用いるクロマト分離装置の構成を示す図である。

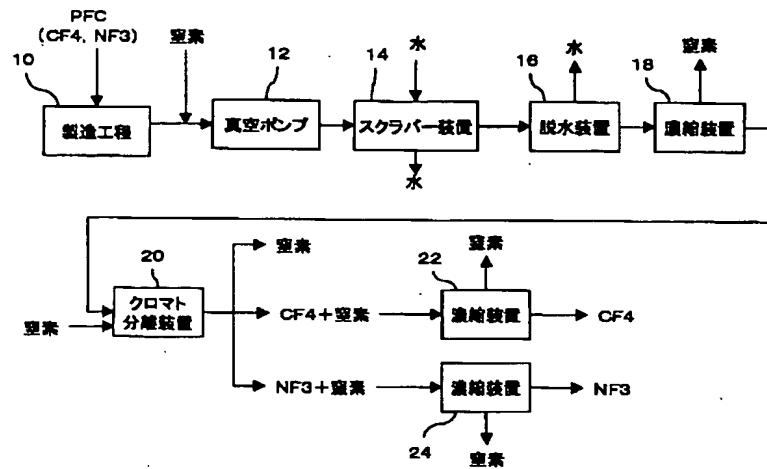
【図3】 窒素の処理工程を示す図である。

【図4】 ガスの分離状態を示す図である。

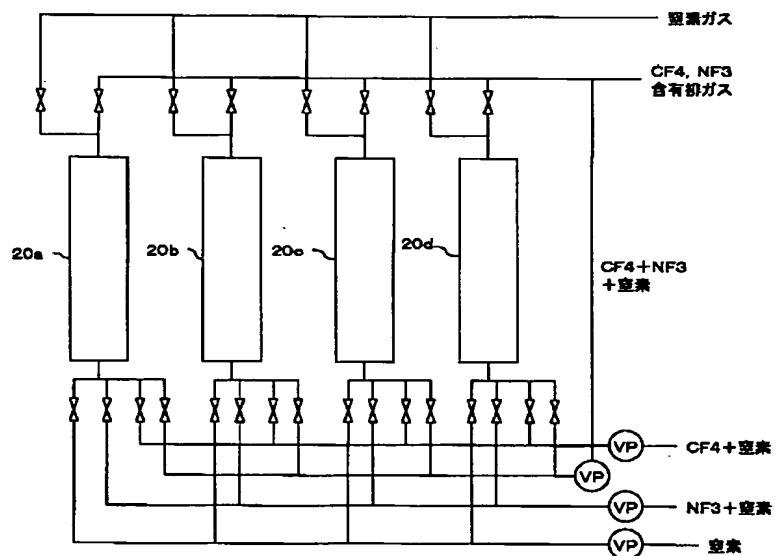
#### 【符号の説明】

10 製造工程、12 真空ポンプ、14 スクラバーアップ装置、16 脱水装置、18、22、24 濃縮装置、20 クロマト分離装置。

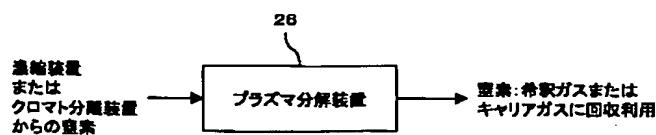
【図1】



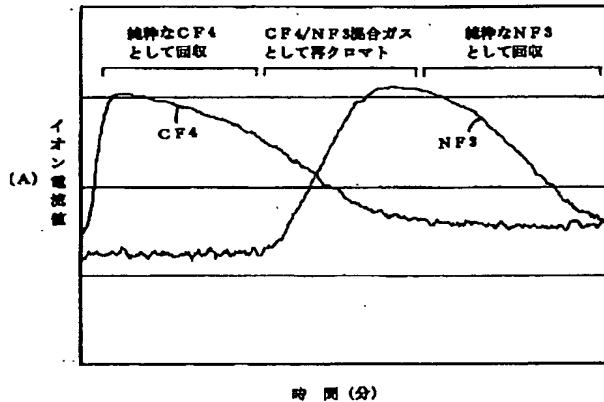
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(72) 発明者 丹澤 貞光  
茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1  
日本原子力研究所 那珂研究所内

(72) 発明者 廣木 成治  
茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1  
日本原子力研究所 那珂研究所内

(72) 発明者 田嶋 義宣  
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 ニツ木 高志  
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 藤島 直己  
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 平塚 基志  
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

Fターム(参考) 4D012 CA12 CA20 CB15 CD03 CH08  
5F004 AA16 BA00 BB32 BC02 BC04  
DA00 DA01 DA02 DA03 DA15  
DA16 DA17 DA18 DA25 FA08